




**NOVEL PHOTOSTRUCTURABLE ORGANIC SEMICONDUCTOR MATERIALS****Publication number:** WO0221611**Publication date:** 2002-03-14**Inventor:** KANITZ ANDREAS (DE); ROGLER WOLFGANG (DE)**Applicant:** SIEMENS AG (DE); KANITZ ANDREAS (DE); ROGLER WOLFGANG (DE)**Classification:**






**- International:** C07D305/06; C07D409/12; C07D409/14; H01L51/30;  
H01L51/40; C07D305/00; C07D409/00; H01L51/05;  
(IPC1-7): H01L51/20; C07D305/06; C07D409/12;  
C07D409/14; H01L51/30

**- european:** H01L51/00A2B; C07D305/06; C07D409/12;  
C07D409/14; H01L51/00A4B; H01L51/00M2B2;  
H01L51/00M6F

**Application number:** WO2001DE03346 20010830**Priority number(s):** DE20001044840 20000911**Also published as:**

 EP1410448 (A1)  
 EP1410448 (A0)  
 DE10044840 (A1)

**Cited documents:**

 DE3827221  
 EP0848294  
 EP0728790  
 FR1501297  
 DE19913543  
more >>

**Report a data error here****Abstract of WO0221611**

The invention relates to novel photostructurable organic semiconductor materials with improved processability, especially with regard to producing organic light-emitting diodes (OLEDs). The inventive semiconductors are produced by cross-linking oxetane-functionalized compounds on the substrate.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
14. März 2002 (14.03.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 02/21611 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: H01L 51/20, 51/30, C07D 305/06, 409/14, 409/12

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): JP, US.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE01/03346

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

(22) Internationales Anmeldedatum:  
30. August 2001 (30.08.2001)

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

(25) Einreichungssprache: Deutsch

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die folgenden Bestimmungsstaaten JP, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR)

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

(30) Angaben zur Priorität:  
100 44 840.2 11. September 2000 (11.09.2000) DE

Veröffentlicht:

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Wittelbacherplatz 2, 80333 München (DE).

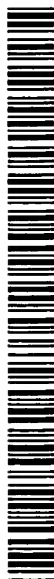
— mit internationalem Recherchenbericht  
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KANITZ, Andreas [DE/DE]; Nackendorf 27, 91315 Höchstadt (DE).  
ROGLER, Wolfgang [DE/DE]; Frankenstrasse 44, 91096 Möhrendorf (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(74) Gemeinsamer Vertreter: SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT; Postfach 22 16 34, 80506 München (DE).



WO 02/21611 A1

(54) Title: NOVEL PHOTOSTRUCTURABLE ORGANIC SEMICONDUCTOR MATERIALS

(54) Bezeichnung: PHOTOSTRUKTURIERBARE NEUE ORGANISCHE HALBLEITERMATERIALIEN

(57) Abstract: The invention relates to novel photostructurable organic semiconductor materials with improved processability, especially with regard to producing organic light-emitting diodes (OLEDs). The inventive semiconductors are produced by cross-linking oxetane-functionalized compounds on the substrate.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft neue organische Halbleitermaterialien mit verbesserten Verarbeitungseigenschaften speziell im Hinblick auf die Herstellung von organischen Licht emittierenden Leuchtdioden (OLEDs). Die Halbleiter werden durch Vernetzung von oxetan-funktionalisierten Verbindungen auf dem Substrat erzeugt.

WO 02/21611

## Beschreibung

## Photostrukturierbare neue organische Halbleitermaterialien

- 5 Die Erfindung betrifft neue organische Halbleitermaterialien mit verbesserten Verarbeitungseigenschaften speziell im Hinblick auf die Herstellung von organischen Licht emittierenden Leuchtdioden (OLEDs).
- 10 OLEDs haben einen Schichtaufbau, der aus einem transparenten Träger (Glas, Kunststoff), einer darauf befindlichen Anode (z.B. aus ITO (Indium-Tin-Oxid)) zumindest einer organischen halbleitenden Schicht und schließlich aus einer Kathode besteht.
- 15 Die Effektivität des OLED hängt erheblich davon ab, ob die halbleitende Schicht aus einer (Einschichtsystem) oder mehreren Schichten (Mehrschichtsystem) aufgebaut ist. Die Mehrschichtsysteme sind effektiver und emittieren stärker. Zur
- 20 Bildung der bevorzugten Mehrschichtsysteme eignen sich niedermolekulare Substanzen besser als polymere, weil bestehende polymere Schichten durch Aufbringung von angrenzenden polymeren Schichten mittels Spin-coating, Gießen oder Rakeln verändert und beschädigt werden. Selbst beim Einsatz sogenannter
- 25 orthogonaler Lösungsmittel, in denen die bereits hergestellten Schichten unlöslich sind, wird normalerweise die Oberfläche angelöst und/oder angequollen. Dadurch werden die Moleküle der verschiedenen halbleitenden Schichten, also die Lochtransport- und/oder Elektronentransportmoleküle unter Umständen
- 30 vermischt und/oder an der Grenzschicht ausgedünnt, was je nach Anwendung ein Nachteil (Reduktion der Lebensdauer und Effizienz) sein kann. Diese Problematik wird in der Literatur beschrieben, wie beispielsweise in der US-Patentschrift 4539507.
- 35 Andererseits sind die polymeren halbleitenden Materialien gegenüber den niedermolekularen halbleitenden Materialien be-

vorzugt, weil sie die höhere Glasübergangstemperatur und damit die geringere Kristallisationstendenz haben.

5 Zwar ist die Vernetzung und die Erhöhung der Glasübergangstemperatur des organischen Halbleiters auf dem Substrat beispielsweise aus der DE 4325885 A1 bekannt, jedoch birgt die Vernetzung einer Schicht in, auf einem elektronischen und/oder optischen Prozess basierenden, Anordnungen auch Probleme in sich: Rissbildungen in den Filmen während der Vernetzung und/oder einzelne, bei der Vernetzung nicht umgesetzte polymerisierbare funktionelle Gruppen in der Schicht. Rissbildung tritt bei der Vernetzung insbesondere dann auf, wenn die Vernetzungsreaktion von einer großen Volumenschrumpfung des Materials begleitet wird.

15 Der Umfang der Volumenschrumpfung hängt unter anderem von der Art der eingesetzten polymerisierbaren Funktion und/oder von der Struktur der noch nicht vernetzten Verbindung ab. Von der Art und/oder der Reaktivität der bei der Vernetzung eingesetzten polymerisierbaren funktionellen Gruppe hängt insbesondere auch ab, wie hoch die Konzentration dieser Gruppe nach der Vernetzung im Material ist und/oder wie sich nicht umgesetzte Gruppen bei der Anwendung in der OLED-Anordnung auswirken.

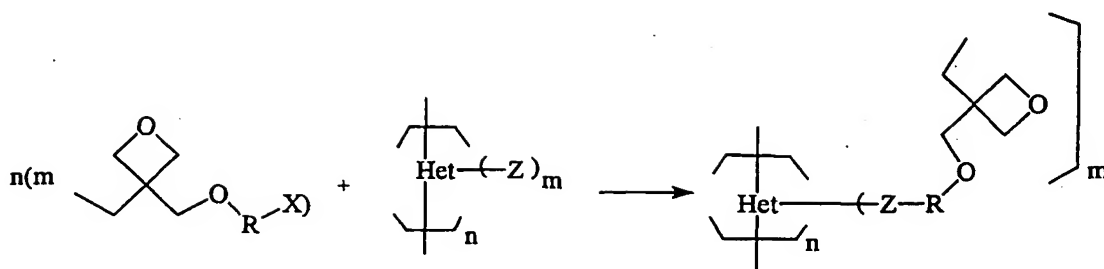
25 In den literaturbekannten Anwendungen konnte durch die Vernetzung auf dem Substrat bisher keine Verbesserung der OLED-Eigenschaften erreicht werden. Mögliche Gründe hierfür wurden gerade aufgeführt, beispielsweise Rißbildung. Gerade bei der elektrischen und/oder optischen Anwendung können nicht umgesetzte polymersierbare Gruppen aber auch als Störstellen fungieren, die die Effektivität und/oder die Lebensdauer einer derartigen Anordnung stark herabsetzen. Daher wirken sich zu geringe Umsätze und/oder zu langsame Reaktionsgeschwindigkeit  
30 der eingesetzten polymerisierbaren funktionellen Gruppe gerade bei elektrischen und/oder optischen Anwendungen äußerst negativ aus.

So spielt bei einer auf einem elektrischen und/oder optischen Prozess basierenden Anordnung wie einer OLED, in der eine vernetzte Schicht enthalten ist, die Art der bei der Vernetzung eingesetzten polymerisierbaren Gruppe eine enorm wichtige Rolle.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es deshalb, ein organisches halbleitendes Material zu schaffen, das eine funktionelle Gruppe hat, die eine Erhöhung der Glasübergangstemperatur der unvernetzten Verbindung auf dem Substrat durch Vernetzung und eine gute Verarbeitbarkeit als Mehrschichtsystem bewirkt, wobei der Halbleiter die oben genannten Nachteile bei der Vernetzung auf dem Substrat wie Rissbildung durch Volumenschrumpfung, geringe Reaktionsgeschwindigkeit und unvollständige Umsetzung nur in geringem Umfang zeigt. Außerdem ist es Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung einer halbleitenden und/oder lumineszierenden Schicht anzugeben, wobei die Herstellung und die Synthese der Materialien durch metallkatalysefreie Synthesemethoden erfolgt, da Spuren von Metallkatalysatoren in den Materialien deren Lumineszenz stark gefährden.

Gegenstand der Erfindung ist eine oxetan-funktionalisierte niedermolekulare, oligomere oder (pre)polymere Verbindung, die halbleitende und/oder lumineszierende Eigenschaften hat und durch thermische Behandlung und/oder durch Bestrahlung vernetzbar ist.

Zudem ist Gegenstand der Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer oxetan-funktionalisierten Verbindung durch Kondensation und/oder HX-Eliminierung nach folgendem allgemeinen Reaktionsschema:



wobei für Het, Z, R, X, n und m gilt:

5 Het sind die heterocyclischen Grundkörper der ladungstransportierenden Verbindungen,

Z sind die Substituenten  $R^3$  und/oder  $R^4$  der heterocyclischen Grundkörper, die unabhängig voneinander oder beide eine Funktion tragen, die zur Anknüpfung an den Spacer R geeignet ist, vorzugsweise sind dies Hydroxyphenyl- oder Aminophenylgruppierungen,

10 die Gruppe der einsetzbaren Spacer R umfasst verzweigte oder unverzweigte, unsubstituierte Alkylenketten, vorzugsweise  $C_1$  bis  $C_8$ -Ketten, und/oder etherhaltige Alkylenketten und/oder aromatenhaltige Alkylenketten.

X ein Halogen oder OH, je nach dem angewandten Reaktionstyp zur Verknüpfung von Z mit R und

die Gruppe Z-Het ist ausgewählt aus der Gruppe, die folgende Verbindungen umfasst:

20

2-Aminothiophenderivate II und IIa

5-akzeptor-funktionalisierte 2-N,N-Diarylamino-thiophene IV

2,3-Bis(thienyl)chinoxaline VII

1,4-Bis-1,1'-dithienyl-2,2'-diaryl-bzw.-2,2,2',2'-tetraarylstyrylbenzene IX

25

1,1-Dithienyl-2,2-diakzeptor-funktionalisierte Ethylene X

1-Thienyl-1-methyl-2,2-diakzeptor-funktionalisierte Ethylene XI und

4,6-bis(thienyl)-funktionalisierte 1,3,2-Dioxaborine XII.

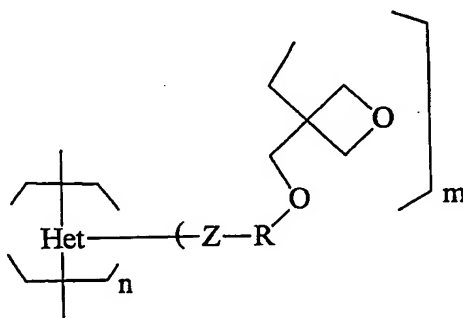
30

Der Parameter n ist 1 für die vernetzungsfähigen monomeren Verbindungen und kann aus reaktionskinetischen Gründen für

die oligomeren und polymeren Verbindungen maximal 100 erreichen.

Der Parameter  $m$  kann 1 oder 2 sein.

- 5 Zudem sind Gegenstände der Erfindung Polymere mit der allgemeinen Struktur



- für diese die Symbole  $R$ ,  $Z$  und  $Het$  die oben angeführte Bedeutung besitzen, wobei das Symbol  $R^1$  im Baustein  $Het$  zwingend die angegebene bifunktionelle Bedeutung hat; der Polymerisationsgrad  $n$ , der durch die Stufenkondensation bedingt einen Wert von  $n = 2$  bis  $n = 100$  erreichen kann und der Parameter  $m$ , der den Wert von 1 oder 2 annehmen kann.
- 15 Außerdem ist Gegenstand der Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer halbleitenden und/oder lumineszierenden Schicht, bei dem eine oxetan-funktionalisierte Verbindung vernetzt wird.
- 20 Oxetane zeichnen sich durch hohe Reaktionsgeschwindigkeiten und/oder hohe Umsätze bei der Vernetzung in Substanz aus und/oder unterscheiden sich von anderen funktionellen Gruppen durch extrem niedrige Volumenschrumpfung während der Vernetzung. Die Inertheit der Oxetangruppe gegenüber stark basischen Reaktionsbedingungen ermöglicht ferner einen guten synthetischen Zugang zu neuen organischen Halbleitern mit ladungstransportierenden und/oder lumineszierenden Eigenschaften
- 25 die peripher durch mindestens eine Oxetangruppe substituiert sind. So können beispielsweise oxetanfunktionalisierte Edukte
- 30 in effektiven Synthesen problemlos eingesetzt werden.

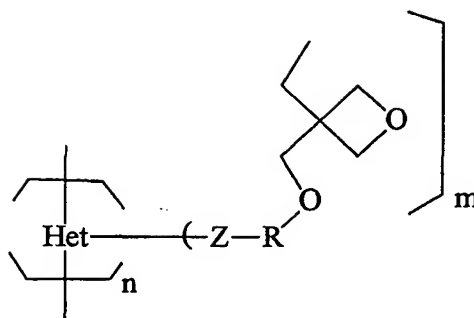


Durch die Vernetzung auf dem Substrat erhöht die oxetan-funktionalisierte Verbindung ihre Glasübergangstemperatur und/oder wird unlöslich, so dass ein Mehrschichtaufbau für eine OLED, die bei Betriebstemperaturen oberhalb 100°C arbeitet, herstellbar ist.

Die Vernetzung der Oxetane erfolgt nach einem kationischen Mechanismus und wird bevorzugt durch thermische Initiatoren, z.B. thermisch latente Lewis-Säuren, und/oder durch Photoinitiatoren durch Bestrahlung mit aktinischer Strahlung der Wellenlänge 200nm bis 600nm, z.B. Photosäuren, initiiert.

Dabei kann das Oxetan an den niedermolekularen Halbleiter und/oder an das Polymerrückgrat und/oder an die Seitenkette eines Halbleiters unmittelbar und/oder über einen Spacer kovalent angebunden sein. Die Ladungstransportverbindung kann eine niedermolekulare, oligomere und/oder polymere Verbindung sein. Der Grundkörper der bevorzugten oxetanfunktionalisierten Verbindung basiert auf heterocyclisch substituierten tertiären aromatischen Aminen, die durch bekannte Kondensationsreaktionen nach einem Baukastenprinzip darstellbar sind und aufgrund ihres Substitutionsmusters Elektronen oder Löcher transportieren können und zur Elektrolumineszenz im Bereich des sichtbaren elektromagnetischen Spektrums befähigt sind. Zur Steigerung der Lumineszenz in den OLEDs sind weiterhin alle, aus Laseranwendungen bekannten Fluoreszenzfarbstoffe prinzipiell einsetzbar.

Bevorzugt eingesetzt werden als oxetan-funktionalisierte Verbindungen die Ladungstransportmaterialien (Charge Transport Materials) CTM, welche durch die folgende Struktur charakterisiert sind:



CTM

für die folgendes gilt:

- 5    **Het** sind die heterocyclischen Grundkörper der ladungstransportierenden Verbindungen,

10    **Z** sind die Substituenten  $R^3$  und/oder  $R^4$  der heterocyclischen Grundkörper, die unabhängig voneinander oder beide eine Funktion tragen, die zur Anknüpfung an den Spacer **R** geeignet ist, vorzugsweise sind dies Hydroxyphenyl- oder Aminophenylgruppierungen,

15    die Gruppe der einsetzbaren Spacer **R** umfasst verzweigte oder unverzweigte unsubstituierte Alkylketten, vorzugsweise  $C_1$  bis  $C_8$ -Ketten, und/oder etherhaltige Alkylketten und/oder aromatenhaltige Alkylketten,

**X** ist Halogen oder OH, je nach angewandten Reaktionstyp zur Verknüpfung von **Z** mit **R**.

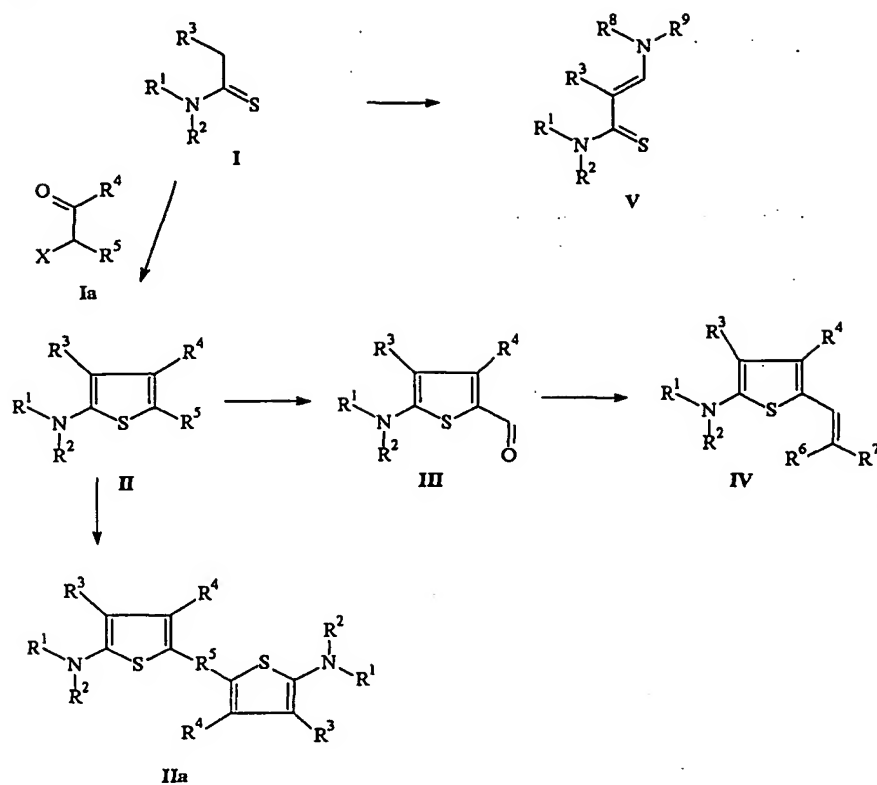
20

Bevorzugt werden die ladungstransportierenden heterocyclischen Materialien **Z-Het** (**II**; **IIa**; **IV**; **VII**; **IX**; **X**; **XI**; und **XII**) in einfachen Syntheserouten sämtlich aus Thiocarbonsäureamiden des Typs **I** gemäß dem folgenden Reaktionsschema zugänglich, eingesetzt, die einen Polymerisationsgrad **n**, der durch die Stufenkondensation bedingt einen Wert von  $n = 2$  bis  $n = 100$  erreichen können und deren Parameter **m**, den Wert von 1 oder 2 annehmen kann.

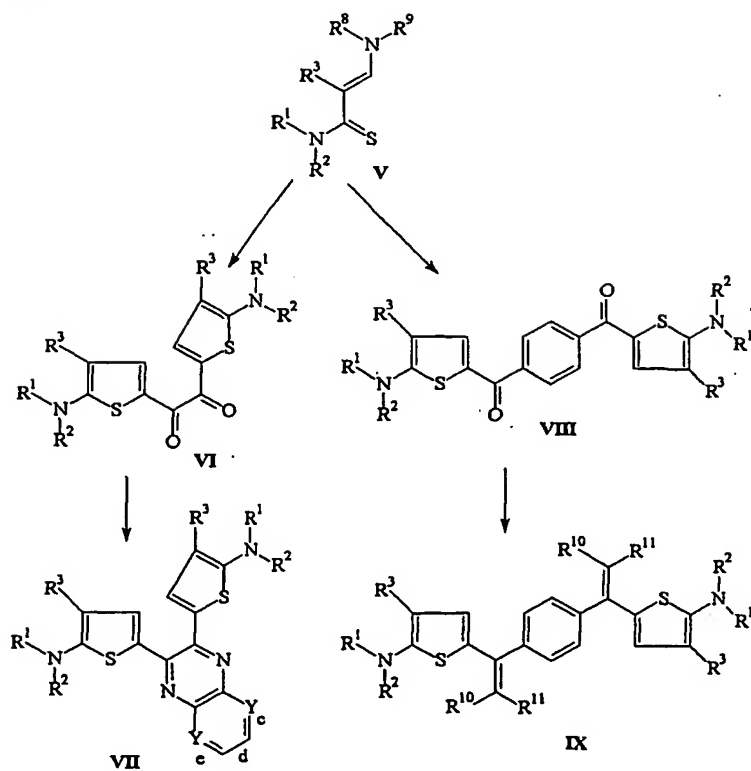
25

## Reaktionsschema:

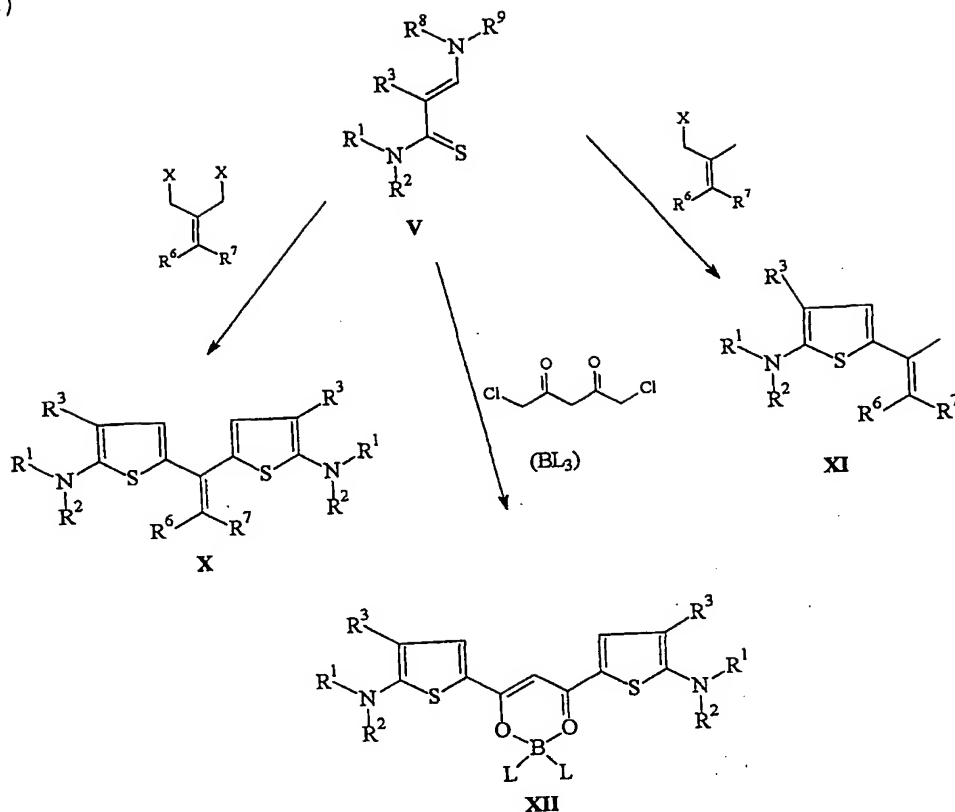
a)



b)



c)



## Synthesebeschreibung:

- 5 a) Synthese der Lochtransportmaterialien II und IIa:  
Aus den Thiocarbonsäureamiden des Typs I und den 2-Halogenacylverbindungen Ia synthetisiert man die N,N-disubstituierten 2-Aminothiophenderivate II durch eine Hantzsch-analoge Alkylierungs- und Kondensationsreaktion.
- 10 Aus den 5-unsubstituierten 2-Aminothiophenderivaten II werden die 5,5'-Bisthienyllderivate IIa durch Oxydation aber auch durch lithium-organische Kupplungsreaktionen erhalten.
- 15 b) Die orange bis rot emittierenden Elektronentransportmaterialien IV werden erhalten, wenn man bei der Hantzsch-analogen Reaktion 2-Halogenacylverbindungen Ia mit dem Substituenten  $R^5=H$  einsetzt. Die sich dabei bildenden Materialien des Typs II werden durch eine Vilsmeier Reaktion
- 20 in die N,N-disubstituierten 2-Amino-5-formyl-thiophene III

überführt, die danach in einem weiteren Kondensations-schritt mittels methylen-aktiver Verbindungen zu hocharylierten Emitttern des Typs IV reagieren.

- 5 c) Die Thiocarbonsäureamide I sind gleichzeitig Edukte zur Bildung von vinylogen Thiocarbonsäureamid V, aus welchen weitere Emittermaterialien zugänglich sind.
- 10 d) Diese Verbindungen V können mit 1,4-Dibrombutan-2,3-dion zu 1,2-Diketonen des Typs VI umgewandelt werden. Aus diesen wiederum erhält man bei der Reaktion mit o-Aminoarylverbindungen einen neuen gelb bis orangen Emittertyp, die 2,3-Bisthienylchinoxaline VII.
- 15 e) Durch Umsetzung der Verbindungen des Typs V mit 1,4-Dibromacetylbenzen bilden sich die Diketone des Typs VIII. In einer Horner-Wittig Reaktion mit Derivaten, die durch eine Michaelis-Arbusov Reaktion zugänglich sind, entstehen aus den Ketonen VIII blaue bis gelbe Emittermaterialien
- 20 des Typs IX.
- f) In einer Reaktion der vinylogen Thiocarbonsäureamide V mit 1,1-Dihalomethyl-2,2-diakzeptor-substituierten Ethylenen erhält man rot emittierende Emittermaterialien des Typs X.
- 25 g) Ebenfalls orange bis rot emittierende Emittermaterialien XI werden beim Umsatz von Verbindungen des Typs V mit 1-Halomethyl-1-methyl-2,2-diakzeptor-substituierten Ethylenen erhalten.
- 30 h) Aus den Verbindungen des Typs V können schließlich mit 1,5-Dichloracetylaceton und anschließender Komplexierung mittels Borsäurederivaten die hocheffizient rot emittierenden Emittermaterialien des Typs XII, die 4,6-bis-thienyl-substituierten 1,3,2-Dioxaborine erschlossen werden.
- 35

Die variablen Substituenten der im Reaktionsschema auftretenden Zwischen- und Endprodukte haben die folgende Bedeutung:

$R^1$ ,  $R^2$ , und  $R^5$  sind - unabhängig voneinander - jeweils ein monofunktionelles (Het)arylsystem, d.h. ein konjugiertes carbocyclisches oder heterocyclisches Ringsystem, das auch aus linear oder angular anellierten oder verknüpften gleichen oder unterschiedlichen Ringtypen bestehen kann, wobei die peripheren Wasserstoffatome gegebenenfalls durch Alkyl-, Alkoxy-, Phenoxy-, Dialkylamino- oder Diphenylamino-Gruppen (Alkyl =  $C_1$  bis  $C_6$ ) substituiert sein können;

folgende (Het)arylsysteme sind dabei bevorzugt:

Phenyl-, Biphenyl-, Alkylphenyl-, Alkoxyphenyl-, Phenoxyphenyl-, Naphthyl-, Anthryl-, Phenanthryl-, 4-Tritylphenyl-, Thienyl-, Thiazolyl-, Benzothiazolyl-, Pyridyl-, Chinolyl-, Isochinolyl-, Pyridazinyl-, Pyrimidinyl-, Chinazolyl-, Pyrazinyl-, Chinoxalyl-, Phenazinyl- und Pyrenylsysteme.

$R^1$  kann ferner ein entsprechendes bifunktionelles (Het)arylensystem sein, d.h. ein konjugiertes carbocyclisches oder heterocyclisches Ringsystem, das auch aus linear oder angular anellierten oder verknüpften gleichen oder unterschiedlichen Ringtypen bestehen kann, wobei die peripheren Wasserstoffatome gegebenenfalls durch Alkyl-, Alkoxy-, Phenoxy-, Dialkylamino- oder Diphenylaminogruppen (Alkyl =  $C_1$  bis  $C_6$ )

substituiert sein können;

folgende (Het)arylensysteme sind dabei bevorzugt:

Phenylene-, Biphenylene-, Alkylphenylene-, Alkoxyphenylene-, Phenoxyphenylene-, Naphthylene-, Anthrylene-, Phenanthrylene-, Thienylene-, Thiazolylen-, Pyridazinylen-, Phthalazinylen- und Pyrazinylen-systeme.

$R^1$  und  $R^2$  kann auch gemeinsam eine 10-Phenothiazinyl-, 10-Phenoxazinyl oder 9-Carbazolylgruppierung bilden.

$R^5$  kann ferner H sein.

Ausschließlich in Verbindung IIa hat  $R^5$  die Bedeutung einer chemischen Bindung.

$R^3$  und  $R^4$  entsprechen der oben erklärten Variablen Z, für den Fall, dass  $R^3$  oder  $R^4$  nicht der funktionalisierbaren Variablen Z entspricht hat dieser Substituent die Bedeutung von  $R^2$  oder Wasserstoff.

5  $R^6$  und  $R^7$ , die gleich oder verschieden sein können, aber einfache oder komplexer gebaute Gruppierungen mit Elektronenakzeptorcharakter darstellen, die man gemeinsam mit dem beide Substituenten verbindenden C-Atom sämtlich als von der Malonsäure sowie deren cyclischer Ureide und Thioureide abgeleitete Gruppierungen auffassen kann; demnach  $R^6$  und  $R^7$  Nitril-  
10 Gruppierungen, Carbonsäureestergruppierungen, und Carbonsäureamid-gruppierungen sein können, wobei die Ester- Amid- bzw. Ureidreste verzweigte oder unverzweigte Alkylreste mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen umfassen können, 4-Triphenylmethyl-  
15 phenylreste (4-Tritylphenylreste) sowie  $R^2$  sein können.

$R^8$  und  $R^9$  sind  $C_4$ - bis  $C_{10}$ -Alkylgruppierungen oder bilden gemeinsam eine  $C_4$ - bis  $C_6$ -Alkylengruppierung oder eine Gruppierung  $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$ .

20  $R^{10}$  und  $R^{11}$  haben unabhängig voneinander die Bedeutung von  $R^2$ , ferner kann einer der beiden Substituenten auch H sein.  $R^{10}$  und  $R^{11}$  können auch mit dem beide Substituenten verbindenden Kohlenstoffatom einen 9-Fluorenylidenrest bilden.

25 Y kann Kohlenstoff oder Stickstoff sein. Für den Fall, dass  $Y=C$  ist können unabhängig voneinander an den Bindungen c, d und e weitere aromatische Ringstrukturen anelliert sein; Für den Fall, dass  $Y=N$  ist können an der Bindung d weitere aromatische Ringstrukturen anelliert sein und schließlich die  
30

Komplexliganden L die, unabhängig voneinander gleich oder verschieden sein können, stehen für Halogen, dabei vorzugsweise Fluor, Alkyl- oder Aryloxy, wobei die Alkylgruppierungen verzweigt oder unverzweigt 1 bis 20 C-Atome und verschiedene funktionelle Gruppen mit N, O und/oder S enthalten können oder beide gemeinsam, durch einen zumindest zweizähligen

Liganden mit dem Boratom einen Cyclus bilden, wobei der zumindest zweizählige Ligand Hydroxy- und/oder Carbonsäuregruppen haben kann und vorzugsweise ein Diol, eine Hydroxycarbonsäure oder eine Dicarbonsäure, wie  $-\text{OC}_2\text{H}_4\text{O}-$ ,  $-\text{OC}_3\text{H}_6\text{O}-$ , Glykolat, Laktat, Tartrat, Sylicylat, Mandelat, Benzilat, 1,2- oder 2,3-Hydroxynaphthoat, Oxalat, Malonat, Alkylmalonat oder Dialkylmalonat ist.

Die Anbindung des Spacers R kann demnach bevorzugt über Phenolether, Benzylether, Phenolthioether und/oder tertiäre Amine (aliphatisch und/oder aromatisch) erfolgen.

Ein besonderer Vorteil der oben beschriebenen Synthese der Materialien für die halbleitende und/oder lumineszierende Schicht sowie der Herstellungsmethode für die Schicht selbst ist, dass in keinem Verfahrens(teil)schritt eine Metallkatalyse erforderlich ist. Der Einsatz von metallkatalysierten Verfahrens(teil)schritten führt häufig zu einem Verlust oder zur Zerstörung der lumineszierenden Eigenschaften.

Die Länge und/oder Art der eingesetzten Spacer beeinflussen die Materialeigenschaften wie beispielsweise Glasübergangstemperatur, Filmbildungseigenschaften, Kristallisationsverhalten, Löslichkeit, Reaktivität und/oder der maximal erreichbare Umsatz der unvernetzten Verbindungen. Im Netzwerk können unter anderem die Ladungstransporteigenschaften und/oder die Materialeigenschaften über die Spacereigenschaften variiert und/oder optimiert werden.

Die Materialeigenschaften der unvernetzten Verbindungen sind von besonderer Wichtigkeit für die Verarbeitbarkeit. Insbesondere die Löslichkeits-, Filmbildungs- und/oder Kristallisationseigenschaften und/oder die Glasübergangstemperatur. Deshalb können niedermolekulare und/oder oligomere und/oder polymere oxetanfunktionalisierte Ladungstransportverbindungen verwendet werden. Ausdrücklich seien auch dimere Verbindungen erwähnt, in denen zwei ladungstransportierende Verbindungs-



teile über Brücken verbunden sind. Mit denselben Gruppen kann man auch zu höheren Homologen gelangen.

5 Neben zwei- und mehrfach oxetanfunktionalisierten niedermolekularen Ladungstransportverbindungen können auch einfach funktionalisierte niedermolekulare Ladungstransportverbindungen zu den mehrfach funktionalisierten Verbindungen zugesetzt werden. Diese Verbindungen umfassen einen und/oder mehrere ladungstransportierende Verbindungsteile, an die nur eine  
10 Oxetanfunktion kovalent angebunden ist. Diese einfach oxetanfunktionalisierten Ladungstransportverbindungen wirken als Reaktivverdünner und können durch ihre höhere Mobilität zu hohen Umsätzen an Oxetan führen und somit zur Umsatzmaximierung beitragen, ohne die Konzentration der Ladungstransport-  
15 verbindungen im Netzwerk herabzusetzen.

Die einfach oxetanfunktionalisierten Ladungstransportverbindungen können auch durch Verwendung von polymeren und/oder  
20 niedermolekularen mehrfach oxetanfunktionalisierten Verbindungen, die keine ladungstransportierenden Eigenschaften besitzen und/oder als Vernetzer wirken, in ein Netzwerk eingebunden werden. Es tragen insbesondere polymere Vernetzer zur Verbesserung der Filmbildungseigenschaften der noch unvernetzten Schichten bei. Die polymeren Vernetzer können aus ei-  
25 nem Polymerrückrat bestehen, das beispielsweise aus Polystyrol, Poly( $\alpha$ -methyl-styrol), Polyacrylat, Polymethacrylat, Polyester, Polyamid und/oder Polysulfonat besteht, und teilweise und/oder vollständig oxetansubstituiert ist.

30 Die Erfindung umfasst auch oxetanfunktionalisierte ladungstransportierende Polymere. Diese Polymere eignen sich wegen ihrer guten Filmbildungseigenschaften ebenfalls zur Schichtenpräparation für OLED-Anordnungen. Auch Kombinationen von oxetanfunktionalisierten niedermolekularen Ladungstransport-  
35 verbindungen und oxetanfunktionalisierten polymeren Ladungstransportverbindungen in einer oder mehreren Schichten sind möglich.

Zur Herstellung der halbleitenden und/oder lumineszierenden Schicht wird ein-geeignetes Substrat (z.B. Glas, Folie, unlösliches organisches transparentes Material) durch ein Verfahren aus Lösung und/oder aus Substanz mit der oxetan-funktionalisierten Verbindungen beschichtet, vorzugsweise durch Spin-coating oder Rakeln aus verdünnter Lösung. Die Lösung umfasst neben der oxetan-funktionalisierten Verbindung optional weitere Komponenten, wie Bindemittel, Reaktivverdünner, Vernetzer und/oder thermischen Initiator und/oder Photoinitiator. Nach eventueller Trocknung wird der entstandene Film thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung polymerisiert und/oder vernetzt. Anschließend kann sogleich die nächste Schicht aufgebracht werden. Durch die Vernetzung bildet sich ein unlösliches kovalentes Netzwerk aus, bei dem auch bei Auftragung der nächsten Schicht aus Lösung (z.B. Spin-coating, Rakeln) und/oder aus Substanz keine Vermischung der bereits aufgetragenen Schicht mit der frisch aufgetragenen Schicht auftritt.

Mittels strahlungsinduzierter Vernetzung können die Schichten bzw. die Schicht durch bildgemäßes Belichten natürlich auch strukturiert werden. Dies dient erfindungsgemäß insbesondere für die Auftragung der verschiedenen Emitttermaterialien für vollfarbige und/oder mehrfarbige Displayanwendungen zur Farbpixelierung der Displays. Eine Kombination von vernetzten Schichten mit unvernetzten Schichten, die durch Aufdampfen, Spin-coating oder Rakeln aufgetragen werden, ist natürlich auch möglich. Hier werden in der Regel bis auf die jeweils letzte alle anderen Schichten zuvor vernetzt worden sein.

Als Lösungsmittel eignen sich insbesondere cyclische Ether, wie z.B. substituierte Epoxide, substituierte und/oder unsubstituierte Oxetane und/oder Tetrahydrofuran.

Diese cyclischen Ether können für den Fall, dass das Lösungsmittel nicht vollständig durch Evakuieren entfernt werden

kann, an der Vernetzungsreaktion als Reaktivverdünner mitwirken und somit zur Erhöhung des Umsatzes und/oder des Vernetzungsgrades der hergestellten Schichten beitragen, d.h. die Lösungsmittelreste werden als Co-Monomer im Laufe der Polymerisation bzw. Vernetzungsreaktion in das entstehende Polymer bzw. das Polymernetzwerk eingebaut.

Manche der oxetanhaltigen Verbindungen sind flüssig und/oder ölig und müssen daher nicht unbedingt in Lösungsmitteln gelöst werden, sondern können auch pur und/oder in Mischungen aus mehreren Monomeren ohne Lösungsmittel aufgetragen werden. Diese Mischungen können außerdem kationischen Initiator, Bindemittel, Reaktivverdünner und/oder zusätzliche Vernetzer umfassen und z.B. durch Spin-coating und/oder Rakeln zu Schichten verarbeitet werden. Die Verwendung der beschriebenen Schichten eignet sich auch zur Herstellung dickerer Schichten von über 10µm. Eine Verarbeitung kann beispielsweise auch durch Spritzgießen, durch Nutzung von Drucktechniken und/oder sogenannten "real to real"-Techniken erfolgen. Die erhaltenen Schichten sind thermisch stabil, unlöslich und mechanisch belastbar. Je nach gewünschter Ausführung können analog weitere Schichten oder sofort die zweite Elektrode aufgebracht werden. Derartige Schichtanordnungen zeichnen sich durch eine besonders gute thermische Belastbarkeit, hohen amorphen Charakter und Unlöslichkeit aus.

Die erfindungsgemäßen Schichten eignen sich insbesondere durch die Möglichkeit der Strukturierung der organischen Schichtmaterialien (z.B. thermisch und/oder Photostrukturierung) zum Aufbau von OLEDs ohne die Strukturierung mit Photolackschichten und/oder andere Hilfsbeschichtungen anwenden zu müssen.

Die Schichtdicken können je nach Anwendung von einigen Nanometern, bis hin zu Millimetern variieren. Ein bevorzugter Bereich ist von 25 bis 250 nm Schichtdicke. Beim Aufbau von OLEDs resultierten mit Schichtdicken unter 90 nm die effi-

zientesten Anordnungen. Die Schichtdicke kann aber auch jeweils kleiner als die angegebene Untergrenze und/oder größer als die angegebene Obergrenze sein.

5 Ausführungsbeispiele:

Zur analytischen Kontrolle wurden die synthetisierten Verbindungen durch NMR-Spektroskopie sowie durch ESI-Massenspektroskopie untersucht. Die UV/Vis- und fluoreszenzspektroskopischen Untersuchungen wurden in THF durchgeführt.

10

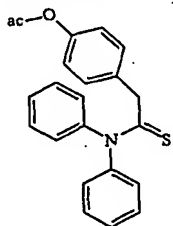
a) Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Thioamide I

In einem 2 l-Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Magnetrührer, Tropftrichter und Inertgasdurchfluss wird jeweils  
15 1 mol eines sekundären aromatischen Amins entsprechend der Substituentendefinition in 600 ml Dioxan gelöst. Das benötigte gemäß des Substituentenschlüssels substituierte Essigsäurechlorid, hier beispielhaft mit 4-O-Acetylphenyl-essigsäurechlorid, wird zuvor aus 4-O-Acetylphenylessigsäure und Thionylchlorid dargestellt, das überschüssige Thionylchlorid im  
20 Vakuum entfernt und danach in äquivalenter Menge der Aminlösung zugetropft. Anschließend wird das Reaktionsgemisch unter Rückfluss erhitzt, bis die gesamte Menge des bei der Reaktion entstehenden Chlorwasserstoffes vom Inertgasstrom entfernt  
25 worden ist. Durch dünnschichtchromatographische Kontrolle kann das Ende der Reaktion zusätzlich detektiert werden. Die Reaktionslösung wird dann abgekühlt und mindestens in das doppelte Volumen Eiswasser eingerührt. Dabei scheidet sich in den meisten Fällen ein Öl ab, welches mitunter erst nach einigen  
30 Stunden beim Rühren erstarrt. Die wässrige Phase wird abgetrennt und das Rohprodukt aus Acetanhydrid umkristallisiert.

Das auf diese Art erzeugte Carbonsäureamid wird wie folgt in ein Thioamid umgewandelt  
35 0,5 mol des jeweiligen Carbonsäureamids und die äquivalente Menge Lawesson-Reagenz (hergestellt aus Anisol und Phosphorpentasulfid) werden in einer Rückflussapparatur mit Inertgas-

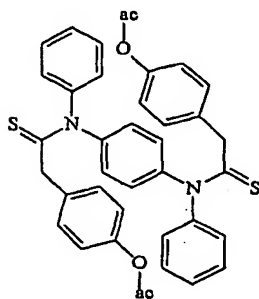
durchfluss in 500 ml Dioxan suspendiert, und nachfolgend 6 h bei 100°C gerührt. Dabei bildet sich eine klare Lösung. Nach dünnsschichtchromatographischer Kontrolle des Reaktionsendes wird die Reaktionsmischung in die doppelte Menge Wasser eingegrührt, die sich oft bildende ölige Phase lässt man dann kristallisieren. Danach wird das Produkt von der wässrigen Phase abgetrennt und aus Acetanhydrid umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt bezogen auf das Amin jeweils mindestens 60%.  
 Beispiel 1

- 10 Auf diese Art wird das Thiocarbonsäureamid I/1 ( $R^1 = R^2 =$  Phenyl,  $R^3 = 4\text{-O-acetylphenyl}$ )  $M^+ = 361$  hergestellt.



#### Beispiel 2

- 15 Auf diese Art wird das Thiocarbonsäureamid I/2 ( $R^1 = 1,4\text{-Phenylen}$ ,  $R^2 =$  Phenyl,  $R^3 = 4\text{-O-acetylphenyl}$ )  $M^+ = 644$  hergestellt.



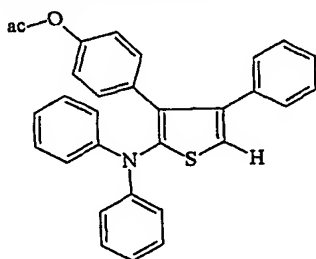
- 20 b) Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Aminothiophen-derivate II

- 0,1 mol des jeweiligen Thiocarbonsäureamids I werden in einem Kolben, der mit Rührer und Rückflusskühler versehen ist, zusammen mit der äquivalenten Menge einer  $\alpha$ -Halogen-acylverbindung Ia in 200 ml Acetanhydrid gelöst, dann wird 1 h auf 120°C erwärmt. Nach dem Abkühlen wird das gebildete Aminothiophen-Derivat ausgefällt, indem es auf Eis gegossen

wird und durch absaugen isoliert. Das Rohprodukt wird durch Lösen in THF und Ausfällen mit Ethanol gereinigt. Die Ausbeute beträgt jeweils zwischen 60 und 80%.

### Beispiel 3

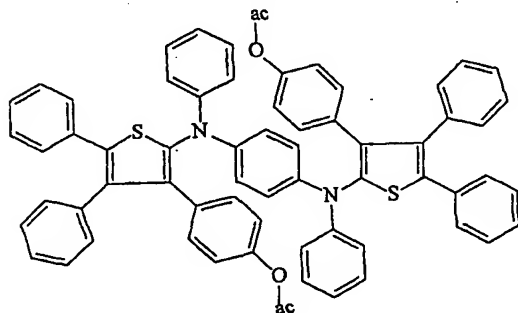
- 5 Auf diese Art wird das Thiophen-Derivat II/1 ( $R^1 = R^2 = \text{Phenyl}$ ,  $R^3 = 4\text{-O-acetylphenyl}$ ,  $R^4 = \text{Phenyl}$ ,  $R^5 = \text{H}$ )  $M^+ = 461$  aus dem Thiocarbonsäureamid I/1 ( $R^1 = R^2 = \text{Phenyl}$ ,  $R^3 = 4\text{-O-acetylphenyl}$ ) und Phenacylchlorid hergestellt.



### 10 Beispiel 4

Auf diese Art wird das Thiophen-Derivat II/2 ( $R^1 = 1,4\text{-Phenylen}$ ,  $R^2 = \text{Phenyl}$ ,  $R^3 = 4\text{-O-acetylphenyl}$ ,  $R^4 = R^5 = \text{Phenyl}$ )  $M^+ = 996$  aus dem Thiocarbonsäureamid I/2 ( $R^1 = 1,4\text{-Phenylen}$ ,  $R^2 = \text{Phenyl}$ ,  $R^3 = 4\text{-O-acetylphenyl}$ ) und Desylchlorid

- 15 ( $\alpha\text{-Chlor-}\alpha\text{-phenylacetophenon}$ ) hergestellt.



c) Allgemeine Vorschrift zur Synthese von dimeren bzw. polymeren Aminothiophen-Derivaten IIa (durch oxidative Kupplung)

20

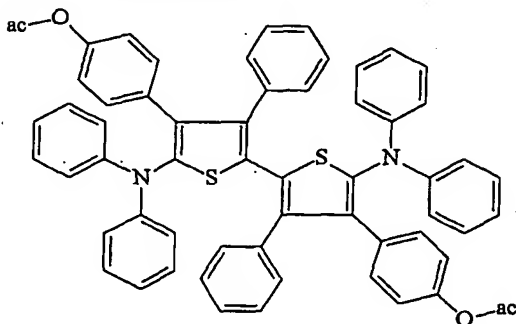
0,01 mol eines in 5-Stellung unsubstituierten Thiophen-Derivates II werden in einem Kolben, der mit Rückflusskühler, Rührer, Feststoffdosiereinrichtung und Inertgasdurchfluß versehen ist, in 100 ml getrocknetem THF gelöst. Es wird

- 25 auf  $-60^\circ\text{C}$  abgekühlt, und dann werden 0,015 mol Butyllithium

zugesezt. Anschließend wird die Kühlung entfernt und man lässt das Reaktionsgemisch bis auf  $-10^{\circ}\text{C}$  auftauen. Nachfolgend werden mittels der Feststoffdosiereinrichtung 0,011 mol Kupfer-II-chlorid zugefügt, und dann wird weiter bis auf  $40^{\circ}\text{C}$  erwärmt. Die Reaktion wird nach 30 min abgebrochen, indem das Produkt mit Wasser (bei Polymeren mit Methanol mit einem Zusatz von 10% Wasser) ausgefällt und danach abgesaugt wird. Durch mehrfaches Lösen in THF und Ausfällen mit Methanol wird das Produkt gereinigt. Bei nichtpolymeren Verbindungen ist die Reinigung auch durch Umkristallisation aus Acetanhydrid möglich.

#### Beispiel 5

Auf diese Art wird das dimere Thiophen-Derivat IIa/1 ( $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^4 = \text{Phenyl}$ ,  $\text{R}^3 = 4\text{-O-acetylphenyl}$ )  $\text{M}^+ = 920$  aus Verbindung II/1 hergestellt.



#### d) Allgemeine Vorschrift zur Synthese der 2-Amino-5-formyl-thiophene III

20

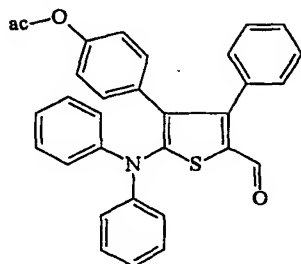
In einem 250ml Becherglas mit Rührer werden 0,02 mol) einer 5-unsubstituierten Verbindung des Typs II in 50ml Dimethylformamid gelöst. Unter Kühlung auf etwa  $5^{\circ}\text{C}$  werden anschließend langsam 0,025 mol Phosphoroxychlorid  $\text{POCl}_3$  hinzugegeben, danach lässt man noch 30 min rühren und erwärmt dabei auf etwa  $30^{\circ}\text{C}$ . Nach beendeter Reaktion wird vorsichtig in Eiswasser gegossen, wobei gelbe Kristalle ausfallen.

Das Rohprodukt wird abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt mindestens 50%.

#### 30 Beispiel 6

Auf diese Art wird das 2-Amino-5-formyl-thiophene III/1

( $R^1 = R^2 = R^4 = \text{Phenyl}$ ,  $R^3 = 4\text{-O-acetylphenyl}$ )  $M^+ = 489$  aus Verbindung II/1 hergestellt.



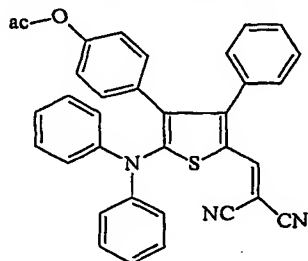
5

**e) Allgemeine Vorschrift zur Synthese der 5-akzeptor-substituierten 2-Aminothiophene IV**

- 10 In einem 250 ml Becherglas werden 0,01 mol eines 2-Amino-5-formylthiophens III und 0,015 mol einer entsprechenden methylenaktiven Akzeptorverbindung in 30 ml Acetanhydrid suspendiert und anschließend für einige Minuten unter Zusatz einiger Tropfen Triethylamin zum Sieden erhitzt. Nach beendeter
- 15 Reaktion wird auf 100g Eis gegossen, wobei das Rohprodukt ausfällt. Es wird von der wäßrigen Phase abgetrennt und aus Acetanhydrid umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt mindestens 30%.

**Beispiel 7**

- 20 Auf diese Art wird das 5-akzeptor-substituierte 2-Aminothiophen IV/1 ( $R^1 = R^2 = R^4 = \text{Phenyl}$ ,  $R^3 = 4\text{-O-Acetylphenyl}$ ,  $R^5 = 2,2\text{-Dicyanovinyliden}$ )  $M^+ = 537$ ,  $\lambda_{\text{max}} = 485\text{nm}$ ,  $\lambda_{\Phi} = 595\text{ nm}$  aus Verbindung III/1 und Malonsäuredinitril hergestellt.

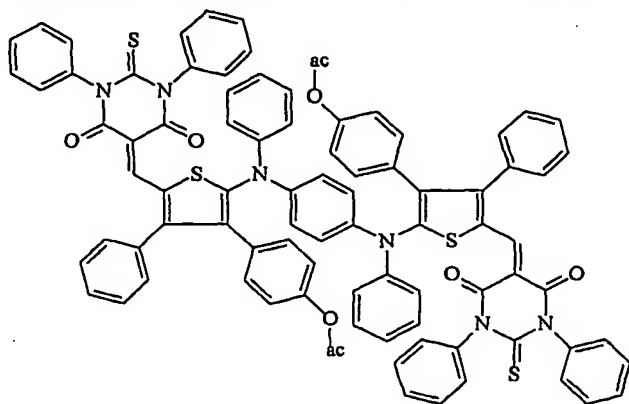


- 25 **Beispiel 8**

Auf diese Art wird das 5-akzeptor-substituierte 2-Aminothiophen IV/2 ( $R^1 = 1,4\text{-Phenylen}$ ,  $R^2 = R^4 = \text{Phenyl}$ ,  $R^3 = 4\text{-O-}$



Acetylphenyl,  $R^5 = N,N'$ -Diphenyl-5,5-vinyliden-thiobarbitursäure  $M^+ = 1456$ ,  $\lambda_{\max} = 520\text{nm}$ ,  $\lambda_{\phi} = 618\text{ nm}$  aus der entsprechenden 5,5'-Bisformylverbindung des Typs III und  $N,N'$ -Diphenylthiobarbitursäure hergestellt.



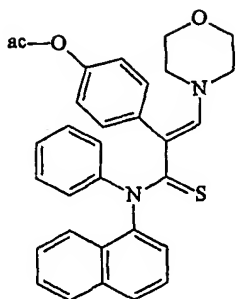
5

**f) Allgemeine Vorschrift zur Synthese der vinylogen Thiocarbonsäureamide V**

- 10 In einem 0,5 l-Kolben mit Rückflusskühler, Heizeinrichtung und Rührer werden 0,15 mol 2-O-Acetylphenyl-thioessigsäurephenyl-1-naphthylamid zusammen mit der 4-fach äquivalenten Menge Morpholin und 4-fach äquivalenten Menge Orthoameisensäuretriethylester für 7h auf 125°C erwärmt. Nach beendeter
- 15 Reaktion lässt man abkühlen und verdünnt mit Methanol wobei gelbe Kristalle ausfallen, die dann abgesaugt werden. Das Rohprodukt wird in Ethanol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt mindestens 60%.

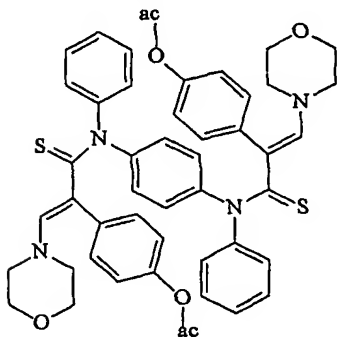
**Beispiel 9**

- 20 Auf diese Art wird das vinyloge Thiocarbonsäureamide V/1 ( $R^1 = \text{Phenyl}$ ,  $R^2 = \text{Naphthyl}$ ,  $R^3 = 4\text{-O-Acetylphenyl}$ ,  $R^8, R^9$  bilden mit dem Stickstoff Morpholin  $M^+ = 508$  aus dem entsprechenden Thiocarbonsäureamid des Typs I, Orthotriethylformiat und Morpholin hergestellt.



## Beispiel 10

Auf diese Art wird das vinyloge Thiocarbonsäureamide V/2  
 ( $R^1 = 1,4\text{-Phenylen}$ ,  $R^2 = \text{Phenyl}$ ,  $R^3 = 4\text{-O-Acetylphenyl}$ ,  $R^8, R^9$   
 5 bilden mit dem Stickstoff Morpholin  $M^+ = 838$  aus dem entspre-  
 chenden Thiocarbonsäureamid des Typs I, Orthotriethylformiat  
 und Morpholin hergestellt.

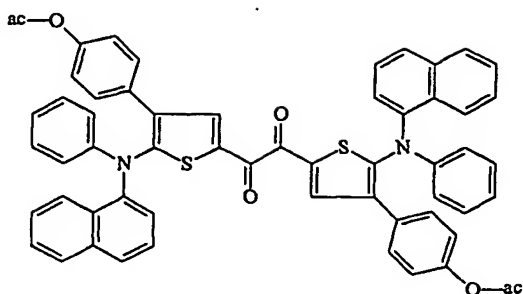


g) Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Bisthienyl-1,2-  
 10 dicarbonyl-verbindungen VI

In einem Kolben mit Rückflusskühler, Heizeinrichtung und Rüh-  
 rer werden 0.02 mol vinyloges Thiocarbonsäureamide V, 0,012  
 mol 1,4-Bibrombutan-2,3-dion und 60ml Acetanhydrid suspen-  
 15 diert und eine Stunde am Rückfluß erhitzt. Danach wird abge-  
 kühlt, abgesaugt und getrocknet. Ausbeute beträgt mindestens  
 60%.

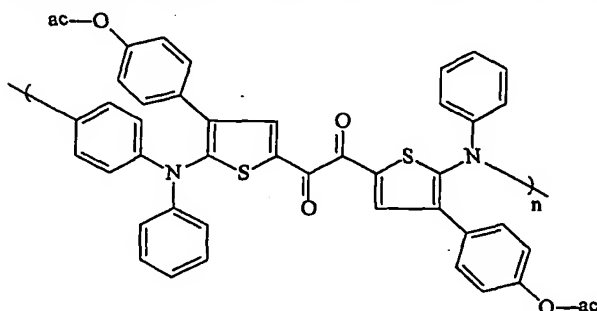
## Beispiel 11

Auf diese Art wird die Bisthienyl-1,2-dicarbonyl-verbindung  
 20 VI/1 ( $R^1 = \text{Phenyl}$ ,  $R^2 = \text{Naphthyl}$ ,  $R^3 = 4\text{-O-Acetylphenyl}$   $M^+ =$   
 924 aus V/1 und 1,4-Dibromdiacetyl hergestellt.



## Beispiel 12

Auf diese Art wird die Poly-bisthienyl-1,2-dicarbonyl-  
 verbindung VI/2 ( $R^1 = 1,4$ -Phenylen,  $R^2 = \text{Phenyl}$ ,  $R^3 = 4$ -O-  
 5 Acetylphenyl aus V/2 und 1,4-Dibromdiacetyl hergestellt.

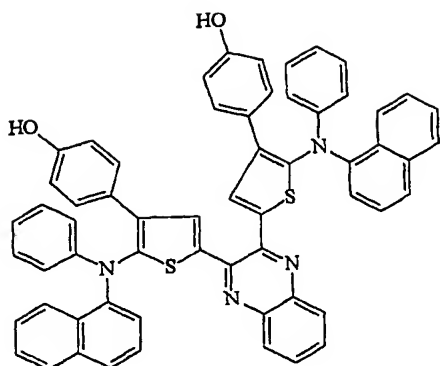


h) Allgemeine Vorschrift zur Synthese der 5,6-annelierten  
 2,3-Bisthienyl-pyrazine VII

10 In einem Kolben mit Rückflusskühler, Heizeinrichtung und Rühr-  
 rer werden 0.02 mol Bisthienyl-1,2-dicarbonyl-verbindung VI,  
 0,012 mol 1,2-Phenylendiamin, 60ml Dimethylformamid und 1 ml  
 konzentrierte Salzsäure suspendiert und eine Stunde am  
 Rückfluß erhitzt. Danach wird abgekühlt, abgesaugt und ge-  
 15 trocknet. Ausbeute beträgt mindestens 60%. Die Chromophore  
 fallen nach der Reaktion bereits in ihrer ungeschützten Form  
 an.

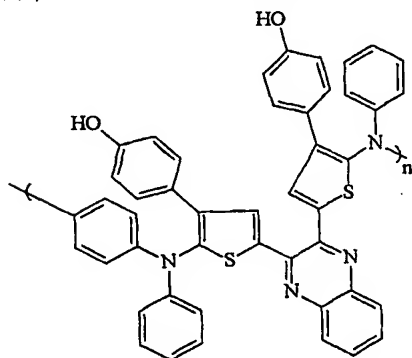
## Beispiel 13

Auf diese Art wird das 2,3-Bisthienyl-chinoxalin VII/1 ( $R^1 =$   
 20 Phenyl,  $R^2 = \text{Naphthyl}$ ,  $R^3 = 4$ -Hydroxyphenyl  $M^+ = 912$   $\lambda_{\text{max}} =$   
 $410 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{D}} = 563 \text{ nm}$  aus VI/1 und 1,2-Phenylendiamin herge-  
 stellt.



## Beispiel 14

Auf diese Art wird das Poly-2,3-bisthienyl-chinoxalin VII/2  
 ( $R^1 = 1,4\text{-Phenyl}$ ,  $R^2 = \text{Phenyl}$ ,  $R^3 = 4\text{-Hydroxyphenyl}$  aus  
 5 VI/2 und 1,2-Phenylendiamin hergestellt.

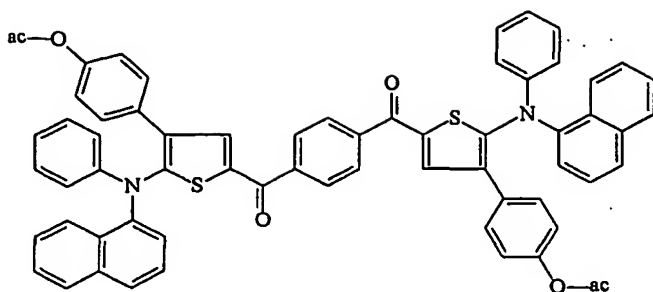


## i) Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Arylketone VIII

10 0,1 mol des jeweiligen vinylogenen Thiocarbonsäureamids V werden in einem Becherglas zusammen mit der äquivalenten Menge Dibromacetylbenzol in 150 ml Acetanhydrid 30 min unter Rühren auf 120°C erwärmt; dabei entsteht eine klare Lösung, aus der nach dem Erkalten das gebildete Arylketon VIII ausfällt. Die  
 15 Reaktionsmischung wird abgesaugt, danach wird Produkt in THF gelöst und in Methanol gefällt. Die Ausbeute beträgt jeweils mindestens 80%.

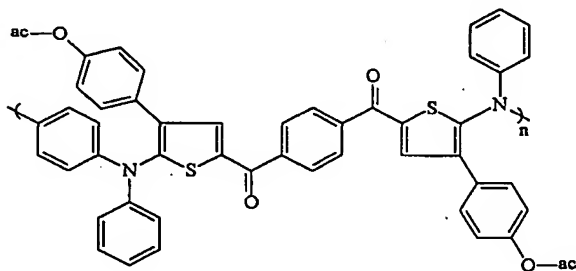
## Beispiel 15

Auf diese Art wird das Arylketon VIII/1 ( $R^1 = \text{Phenyl}$ ,  $R^2 = \text{Naphthyl}$ ,  $R^3 = 4\text{-O-Acetylphenyl}$   $M^+ = 1000$  aus V/1 und 1,4-Dibromacetylbenzol hergestellt.  
 20



## Beispiel 16

Auf diese Art wird das Poly-arylketon VIII/2 ( $R^1 = 1,4$ -Phenylen,  $R^2 = \text{Phenyl}$ ,  $R^3 = 4\text{-O-Acetylphenyl}$  aus V/2 und 1,4-Dibromacetylbenzol hergestellt.



## j) Allgemeine Vorschrift zur Synthese der 1,4-Bisstyrylbenzenderivate IX

10

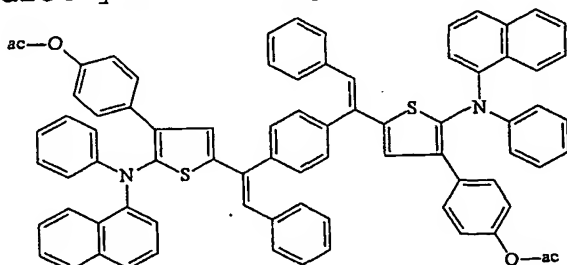
In einem Dreihalskolben, der mit Inertgasdurchfluss, Rückflusskühler und Feststoffdosiereinrichtung versehen ist, werden 0,01 mol des jeweiligen Arylketon-Derivates VIII und die äquivalente Menge Phosphonsäureester in einem Gemisch aus 100 ml trockenem Toluol und 100 ml trockenem THF gelöst und bei 80°C gerührt. Danach wird zur Deprotonierung des Phosphonsäureesters jeweils die äquivalente Menge Kalium-tert.-butylat mittels der Feststoffdosiereinrichtung zugegeben. Gewöhnlich fällt dabei das Produkt bereits in der Wärme aus. Das Ende der Reaktion kann dünnschichtchromatographisch detektiert werden. Zur Aufarbeitung wird der Reaktionsmischung die 2fache Menge Methanol zugesetzt, und dann wird durch Zugabe von Eisessig neutralisiert. Anschließend wird das erhaltene Produkt abgesaugt, mit Methanol gewaschen und getrocknet.

25 Durch Lösen in THF und wiederholtem Ausfällen mit Methanol wird das Produkt gereinigt. Die Rohausbeute des halbleitenden

Materials ist jeweils nahezu quantitativ. Ein Teil des Produktes liegt bereits in der Hydroxyform vor.

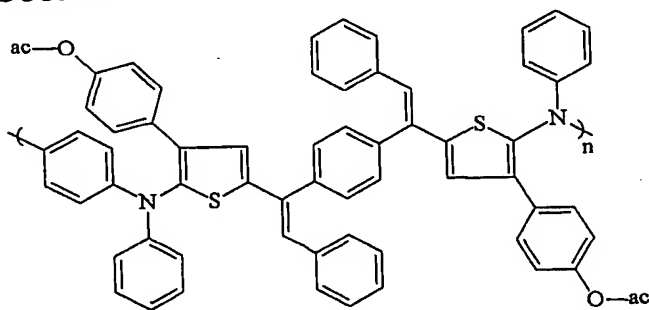
#### Beispiel 17

- 5 Auf diese Art wird das 1,4-Bisstyryl-benzenderivat IX/1 ( $R^1$  = Phenyl,  $R^2$  = Naphthyl,  $R^3$  = 4-O-Acetylphenyl  $M^+ = 1148$ ,  $\lambda_{\max} = 395\text{nm}$ ,  $\lambda_{\Phi} = 479\text{nm}$  aus VIII/1 und Phenylmethanphosphonsäurediethylester hergestellt.



#### 10 Beispiel 18

Auf diese Art wird das Poly-(1,4-Bisstyryl-benzen)-derivat IX/2 ( $R^1$  = 1,4-Phenylen,  $R^2$  = Phenyl,  $R^3$  = 4-O-Acetylphenyl aus VIII/2 und Phenylmethanphosphonsäurediethylester hergestellt.



15

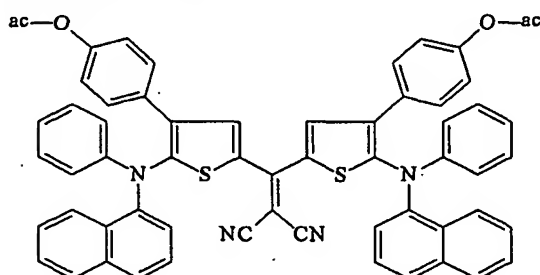
#### k) Allgemeine Vorschrift zur Synthese der 1,1-Bisthienyl-2,2-bisakzeptorethylene X

- 20 In einem 100 ml Kolben mit Rührer, Heizeinrichtung und Rückflußkühler werden 0,005 mol 1,1-Di-(brommethyl)-2,2-dicyano-ethylen zusammen mit 0,01 mol des jeweiligen vinylog-
- 25 entstandenen Nebenprodukt (Morpholiniumhydrobromid) abgesaugt und am Rotationsverdampfer eingengt. Schließlich erfolgt

säulenchromatographische Reinigung des Produktes über Kieselgel. Die Ausbeute beträgt mindestens 40%.

#### Beispiel 19

Auf diese Art wird das 1,1-Bisthienyl-2,2-biscyanorethylene  
 5 X/1 ( $R^1$  = Phenyl,  $R^2$  = Naphthyl,  $R^3$  = 4-O-Acetylphenyl  $M^+$  = 944,  $\lambda_{\max}$  = 490nm,  $\lambda_{\Phi}$  = 612 nm aus dem vinylogen Thiocarbonsäureamid V/1 und 1,1-Di-(brom-methyl)-2,2-dicyano-ethylen hergestellt.



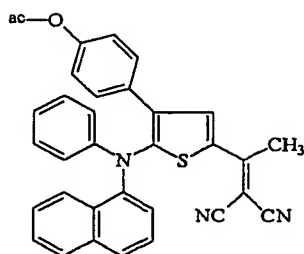
10

#### 1) Allgemeine Vorschrift zur Synthese der 5-akzeptorsubstituierten Aminothiophene XI

In einem 100 ml Kolben mit Rührer, Heizeinrichtung und  
 15 Rückflußkühler werden 0,012 mol 1-(Brommethyl)-1-methyl-2,2-dicyano-ethylen zusammen mit 0,01 mol des jeweiligen vinylogenen Thiocarbonsäureamids V in 50 ml THF gelöst und für 10h am Rückfluß erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird abgekühlt, vom  
 20 entstandenen Nebenprodukt (Morpholiniumhydrobromid) abgesaugt und am Rotationsverdampfer eingeengt. Schließlich erfolgt säulenchromatographische Reinigung des Produktes über Kieselgel. Die Ausbeute beträgt mindestens 40%.

#### Beispiel 20

Auf diese Art wird das 1-[2-(N-phenyl-N-1-naphthylamino-3-(4-  
 25 O-acetyl)-phenyl)-thiophen-5-yl]-1-methyl-2,2-dicyano-ethylen XI/1 ( $R^1$  = Phenyl,  $R^2$  = Naphthyl,  $R^3$  = 4-O-Acetylphenyl  $M^+$  = 525,  $\lambda_{\max}$  = 480nm,  $\lambda_{\Phi}$  = 590 nm aus dem vinylogen Thiocarbonsäureamid V/1 und 1-(Brommethyl)-1-methyl-2,2-dicyano-ethylen hergestellt.



m) Allgemeine Vorschrift zur Synthese der 4,6-Bisthiényl-  
1,3,2-Dioxaborine XII

5

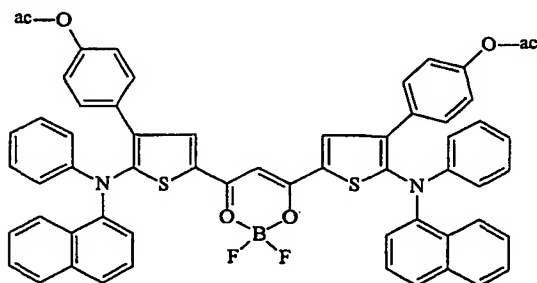
Eine Mischung aus einem vinylogen Thiocarbonsäureamid V  
(0,002 mol) und 1,5-Dichlor-pentan-2,4-dion (0,001 mol) in  
Acetonitril (50 mL) wird 30min auf dem Wasserbad erwärmt. Das  
beim Erkalten nach Zugabe von Wasser (10 ml) ausfallende Pro-  
dukt wird abgesaugt und an der Luft getrocknet. Eine Mischung  
des isolierten 1,3-Diketoderivats (0,001 mol) in Acetanhydrid  
(100 mL) wird mit einem Überschuß eines Borsäure-Derivates  
versetzt und anschließend 30 min unter Rückfluß erhitzt. Nach  
dem Erkalten wird vom ausgefallenem Produkt abgesaugt und zur  
Reinigung aus Acetanhydrid umkristallisiert.

15

Beispiel 21

Auf diese Art wird das 4,6-Bisthiényl-1,3,2-Dioxaborine XII  
( $R^1$  = Phenyl,  $R^2$  = Naphthyl,  $R^3$  = 4-O-Acetylphenyl  $M^+$  = 986,  
 $\lambda_{\text{max}}$  = 570nm,  $\lambda_{\Phi}$  = 605nm aus dem vinylogen Thiocarbonsäureamid  
V/1, 1,5-Dichlor-pentan-2,4-dion und Bortrifluorid-Etherat  
hergestellt.

20



n) Allgemeine Vorschrift zur Entfernung der Schutzgruppen an  
den Chromophoren II, IIa, IV, VII, IX, X, XI und XII

25



## Beispiel 22

In einem Becherglas werden 0,01 mol des jeweiligen Chromophors in möglichst wenig DMF bei 50°C gelöst und nach Zugabe von 5 ml conc. Ammoniaklösung bei gerührt. Der Fortschritt der Reaktion wird dünnschichtchromatographisch kontrolliert. Sollte sich nach 30 min keine wesentliche Umsetzung vollzogen haben wird die Reaktionstemperatur schrittweise erhöht. Nach vollständigem Umsatz wird abgekühlt und in Methanol gefällt, mit Ammoniak neutralisiert, abgesaugt und getrocknet.

## o) Synthese kupplungsfähiger Oxetanderivate

## Beispiel 23

## 15 3-Ethyl-3-hydroxymethyloxetan:

In einem 1l Kolben werden 536g (4 mol) 1,1,1-Tris-(hydroxymethyl)-propan in 472g (4 mol) Diethylcarbonat durch Erwärmen gelöst. Anschließend werden 0,5g KOH gelöst in 20ml Ethanol zugegeben und die Reaktionsmischung 3h unter Rückfluß erhitzt. Durch Austausch des Kühlers durch einen Wasserabscheider wird danach der gebildete Alkohol vollständig abdestilliert. Abschließend destilliert man das Reaktionsprodukt im Vakuum.



25

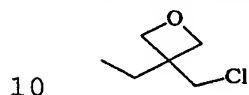
## Beispiel 24

## 3-Ethyl-3-chlormethyloxetan:

In einem Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Inertgasdurchfluß werden 134g (1 mol) 1,1,1-Tris-(hydroxymethyl)-propan in 2 mol Pyridin gelöst. Unter Rühren und Kühlung werden langsam 2 mol Thionylchlorid zugetropft. Die Lösung wird danach für 12h am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen fügt man der Lösung jeweils 400ml Wasser und Ether zu und trennt die Etherphase im Scheidetrichter ab. Dann wird die Etherphase mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, am Rotationsverdampfer eingengt und das Produkt

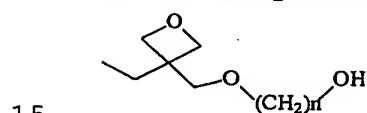
1,1-Bis-(chlormethyl)-1-hydroxymethyl-propan schließlich am Vakuum destilliert.

- 0,5 mol dieser Verbindung werden in 250ml abs. Ethanol mit 28g KOH für 10h am Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen filtriert man vom KCl ab, fügt dem Filtrat jeweils 100ml Wasser und Ether zu und isoliert die etherische Phase. Die Etherphase wird nun nochmals mit Wasser ausgeschüttelt, über Magnesiumsulfat getrocknet, der Ether abgezogen und abschließend der Rückstand im Vakuum destilliert.



#### Beispiel 25

Allgemeine Vorschrift zur Veretherung des 3-Ethyl-3-chlormethyloxetans mit  $\alpha,\omega$ -Dihydroxyalkanen

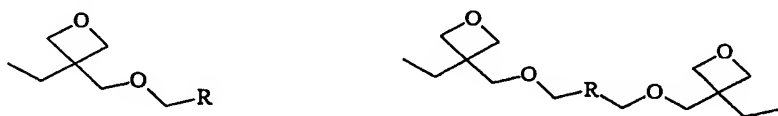


- In einem Becherglas werden 0,5 mol eines  $\alpha,\omega$ -Alkandiol, 0,5 mol KOH, 0,05 mol KI und 0,5 mol 3-Ethyl-3-chlorethyl-oxetan gegeben und 6h auf 110°C erwärmt. Nach dem Abkühlen werden 350ml Ether zugegeben, vom Feststoff abfiltriert und der Filtrerrückstand mit 500ml Ether gewaschen. Nun wird der Ether am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt im Vakuum destilliert.

- i) Auf diese Art wird beispielsweise aus 1,6-Hexandiol und 3-Ethyl-3-chlormethyloxetan die folgende verlängerte Oxetanverbindung hergestellt.

#### p) Allgemeine Vorschrift zur Synthese vernetzend wirkender Lösungsmittel / Verdünner

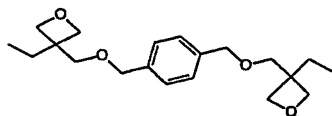
#### 30 Beispiel 26



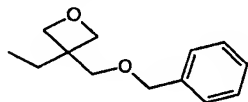
In einer Rückflußapparatur werden 120g 50%-ige NaOH, 120ml Hexan, 2g Tetrabutylammoniumbromid und 0,1 mol Chlormethyl-

bzw. Hydroxymethyloxetan-derivat vorgelegt. Zu dieser Mischung wird jeweils die äquivalente Menge einer entsprechenden Hydroxyalkyl- bzw. Halogenalkylverbindung zugefügt. (Im Falle des Einsatzes von chloresubstituierten Edukten müssen zusätzlich 10 mol% Kaliumjodid zugefügt werden.) Die Reaktionsmischung wird 5h am Rückfluß gekocht. Nach Abkühlung werden 0,5l Wasser hinzugefügt und dreimal mit 200ml Ether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, der Ether am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand im Vakuum destilliert.

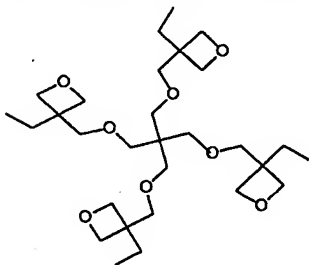
i) Auf diese Art wird beispielsweise aus  $\alpha,\alpha$ -Dibrommethylbenzol-1,4 und 3-Ethyl-3-hydroxymethyloxetan die folgende Bis-oxetanverbindung hergestellt.



ii) Auf diese Art wird beispielsweise aus Benzylbromid und 3-Ethyl-3-hydroxymethyloxetan die folgende Mono-oxetanverbindung hergestellt.



iii) Auf diese Art wird beispielsweise aus Pentaerythrit und 3-Ethyl-3-chlormethyloxetan die folgende Tetra-oxetanverbindung hergestellt, die nur im Vakuum bei Drücken unter  $10^{-5}$  mb destillierbar ist.



q) Allgemeine Vorschrift zur Synthese der oxetan-funktionalisierten CTM

Beispiel 27

30 mmol einer ungeschützten chromophoren Verbindung II, IIa, IV, VII, IX, X, XI oder XII, nach Beispiel 22, werden unter Rühren, Feuchtigkeitsausschluß und Inertgasspülung mit 30mmol kupplungsfähiger Oxetanverbindung, nach Beispiel 25 bzw. 23, und 60 mmol) Triphenylphosphin in 250ml trockenem THF (trockenem NMP (N-Methyl-pyrrolidon) bei polymeren Chromophoren) gelöst. Danach werden 60 mmol Azodicarbonsäurediethylester, gelöst in 50ml THF, langsam bei Raumtemperatur zugetropft. Zur Vervollständigung des Umsatzes wird weitere 8h bei 30°C gerührt. Schließlich werden die oxetanfunktionalisierten CTM durch Eintropfen in rührendes Methanol gefällt (eventuell Zugabe von etwas Wasser), abgesaugt und getrocknet. Das dabei erhaltene polymere Rohprodukt wird durch Zusatz von THF vollständig gelöst und wiederholt zur Reinigung in Methanol umgefällt. Die Rohprodukte der nichtpolymeren oxetanfunktionalisierten CTM werden säulenchromatographisch auf Kieselgel gereinigt.

#### r) Fertigung einer OLED durch vernetzte Schichten

20

##### Beispiel 28

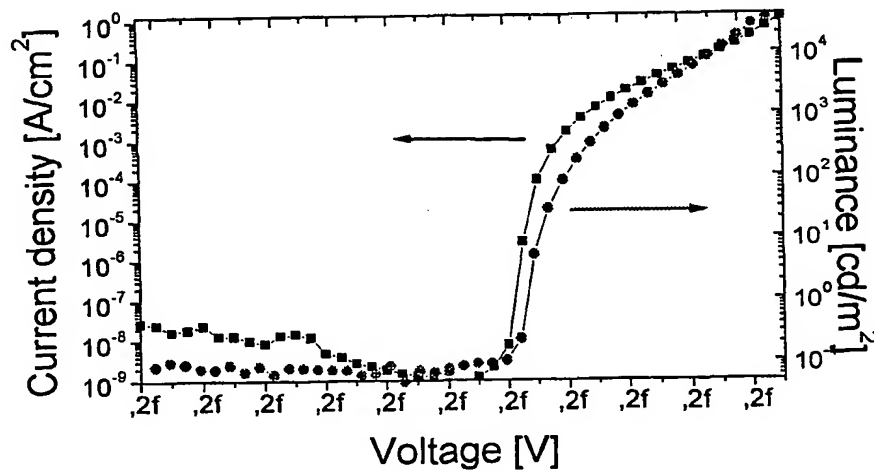
- Substratvorbereitung (Reinigung und ITO-Strukturierung [ITO = Indium-Zinn-Oxid])
- Herstellen eines Lackes aus einem vernetzbaren Lösungsmittel, nach Beispiel 26, einem oxetanfunktionalisierten Lochtransportmaterial mit Het = II oder IIa, nach Beispiel 27, und 1 Ma% Photoinitiator (bezogen auf die Masse oxetanfunktionalisierter Verbindungen) z.B. 4-(Thiophenoxyphe-  
nyl)-diphenylsulfoniumhexafluoroantimonat, (eventuell auch Zusätze anderer Lösungsmittel um Druck-, Rakel- bzw. Spincoating-parameter einzustellen)
- Aufbringen einer oxetanfunktionalisierten Lochtransport-  
schicht auf das Substrat
- Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum
- Auflegen einer Belichtungsmaske

- Belichten mit UV-licht 300 nm (Belichtungszeit optimieren, abhängig von Abstand und Leistung), bei der Beschichtung der Substrate muß die Schichtdicke so optimiert werden, dass sie nach der Vernetzung die gewünschte Höhe (zwischen 50nm und 100nm) hat.
- Mit einem geeigneten Lösungsmittel (Aceton, Chloroform, THF) die von der Maske abgedeckten Bereiche des Substrates auf einem Spincoater wegspülen.
- kurzes Trocknen im Vakuum
- herstellen eines Lackes aus einem vernetzbaren Lösungsmittel, nach Beispiel 26, einem oxetanfunktionalisierten Elektronentransportmaterial welches gleichzeitig Emittereigenschaften besitzt mit Het = IV, VII, IX, X, XI oder XII, nach Beispiel 27, und 1 Ma% Photoinitiator (bezogen auf die Masse oxetanfunktionalisierter Verbindungen) z.B. 4-(Thiophenoxy-phenyl)-diphenylsulfoniumhexafluoroantimonat, (eventuell auch Zusätze anderer Lösungsmittel um Druck-, Rakel- bzw. Spincoating-parameter einzustellen), zusätzlich können dem Lack auch andere nicht vernetzbare und /oder vernetzbare Emitttermaterialien ebenso wie andere nicht vernetzbare und/oder vernetzbare Elektronentransportmaterialien beigemischt werden, um gewünschte Emissionseigenschaften und Elektronentransportegenschaften zu erzeugen.
- Aufbringen einer oxetanfunktionalisierten Elektronentransportschicht auf das Substrat, welche gleichzeitig Emittereigenschaften besitzt.
- Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum
- Auflegen einer Belichtungsmaske
- Belichten mit UV-licht 300 nm (Belichtungszeit optimieren, abhängig von Abstand und Leistung), bei der Mehrfachbeschichtung der Substrate muß die Schichtdicke so optimiert werden, dass sie nach der Vernetzung die gewünschte Gesamthöhe (bestehende Schichtdicke + 50nm bis 100nm) hat.
- Mit einem geeigneten Lösungsmittel (Aceton, Chloroform, THF) die von der Maske abgedeckten Bereiche des Substrates auf einem Spincoater wegspülen.

- Der Beschichtungsvorgang wird nun sooft wiederholt, bis die gesamte OLED-Fläche mit Elektronentransport- und/oder Emitttermaterialien abgedeckt ist.
- Aufdampfen einer 40 nm dicken Ca-Kathode im Vakuum
- 5 - Hermetische Verkapselung der elektrooptischen Anordnung mit herausgeführten Elektrodenanschlüssen.
- Spannung anlegen - Lumineszenz

10 Stromdichte und Leuchtdichte für eine OLED mit folgender Schichtanordnung:

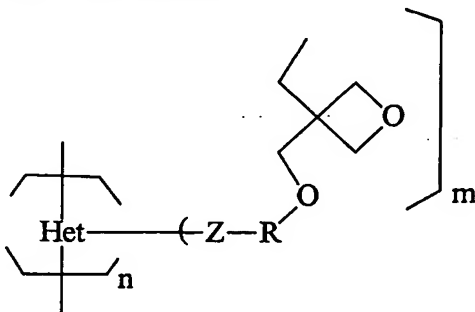
- ITO-Glassubstrat
- 60 nm Lochtransportschicht II nach Beispiel 4
- 60nm Chromophorschicht IX nach Beispiel 17
- 40nm Ca



## Patentansprüche

1. Oxetan-funktionalisierte niedermolekulare, oligomere oder (pre)polymere Verbindung, die halbleitende und/oder lumineszierende Eigenschaften hat und durch thermische Behandlung und/oder durch Bestrahlung vernetzbar ist.

2. Oxetan-funktionalisierte Verbindung nach Anspruch 1 der folgenden allgemeinen Struktur:



CTM

für das folgendes gilt:

15 **Het** sind die heterocyclischen Grundkörper der ladungstransportierenden Verbindungen,

**Z** sind die Substituenten  $R^3$  und/oder  $R^4$  der heterocyclischen Grundkörper, die unabhängig voneinander oder beide eine Funktion tragen, die zur Anknüpfung an den Spacer **R** geeignet ist,

25 die Gruppe der einsetzbaren Spacer **R** umfasst verzweigte oder unverzweigte, unsubstituierte Alkylenketten, vorzugsweise  $C_1$  bis  $C_8$ -Ketten, und/oder etherhaltige Alkylenketten und/oder aromatenhaltige Alkylenketten.

Die Zahl der Repititionseinheiten **n** umfaßt die Werte 1 bis 100.

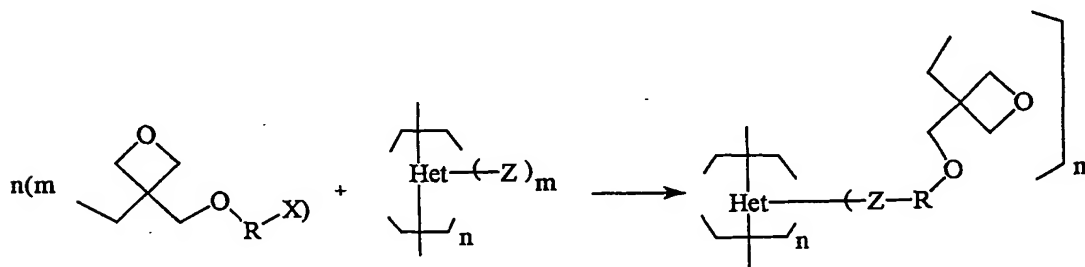
30 Die Anzahl der vernetzbaren Gruppierungen **m** pro Repititionseinheit umfaßt die Werte 1 und 2.

3. Oxetan-funktionalisierte Verbindung nach Anspruch 2, wobei die Gruppe Z-Het ausgewählt ist aus der Gruppe, die folgende Verbindungen umfasst:

- 2-Aminothiophenderivate II und IIa  
 5 5-akzeptor-funktionalisierte 2-N,N-Diaryl-amino-thiophene IV  
 2,3-Bis-thienyl-chinoxaline VII  
 1,4-Bis-1,1'-dithienyl-2,2'-diaryl-bzw.-2,2,2',2'-tetraaryl-styrylbenzene IX  
 1,1-Dithienyl-2,2-diakzeptor-funktionalisierte Ethylene X  
 10 1-Thienyl-1-methyl-2,2-diakzeptor-funktionalisierte Ethylene XI  
 4,6-bis-thienyl-funktionalisierte 1,3,2-Dioxaborine XII.

4. Oxetan-funktionalisierte Verbindung nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei der Spacer R, über den die Oxetan-Funktion durch eine Ethergruppierung kovalent gebunden ist, mit dem Oxetan-Ring vorzugsweise über eine Ether- oder Amin-gruppierung mit einem Arylrest R3 und/oder R4 der ladungs-transportierenden Verbindung verknüpft ist, wobei sich fol-  
 20 gende Möglichkeiten der Anbindung bieten: Phenolether, Benzylether, Phenolthioether, und/oder tertiäres Amin.

5. Verfahren zur Herstellung einer oxetan-funktionalisierten Verbindung durch Kondensation und/oder HX-Eliminierung nach  
 25 folgendem allgemeinen Reaktionsschema:



wobei R, Z, Het n und m die in Anspruch 2 angegebenen Bedeutungen haben und

30

X ein Halogen oder OH, je nach dem angewandten Reaktionstyp zur Verknüpfung von Z mit R, ist.



6. Verfahren zur Herstellung zumindest einer halbleitenden und/oder lumineszierenden Schicht durch Vernetzung einer oxetan-funktionalisierten Verbindung.

5

7. Verfahren nach Anspruch 6, folgende Verfahrensschritte umfassend:

- 10 - Beschichtung eines Substrates durch ein Verfahren aus Lösung und/oder aus Substanz mit der oxetan-funktionalisierten Verbindung, die in Lösung oder in Substanz vorliegen kann,
- Vernetzung des entstandenen Films.

15 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 oder 7, bei dem der Film vor der Vernetzung noch getrocknet wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, bei dem die oxetan-funktionalisierte Verbindung in Lösung aufgebracht  
20 wird und die Lösung weitere Komponenten wie Bindemittel, Reaktivverdünner, Vernetzer, thermischen Initiator und/oder Photoinitiator enthält.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 9, bei dem die Vernetzung durch thermisch latente Lewis-Säuren, durch Photo-  
25 säuren, Photoinitiatoren und/oder durch Bestrahlung mit elektromagnetischer und/oder aktinischer Strahlung initiiert wird.

30 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 10, bei dem eine Strahlung der Wellenlänge zwischen 200nm und 600 nm eingesetzt wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 11, durch das  
35 eine halbleitende Schicht mit einer Schichtdicke im Bereich von einigen Nanometern bis hin zu Millimetern hergestellt wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 12, durch das eine Schicht im Bereich von 25 bis 250 nm hergestellt wird.

5 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 13, bei dem die halbleitende Schicht strukturiert wird.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 14, bei dem die halbleitende und/oder lumineszierende Schicht durch bildgemäßes Belichten strukturiert wird.  
10

16. Verfahren zur Herstellung einer halbleitenden und/oder lumineszierenden Schicht und/oder Synthese der Materialien zur Herstellung dieser Schicht über metallkatalysefreie Verfahrensschritte.  
15

17. Organische Licht emittierende Diode (OLED), zumindest ein Substrat, eine Anodenschicht, eine Lochtransportschicht, eine Emitterschicht, die gleichzeitig auch eine Elektronentransportschicht sein kann, eine Kathode und eine Verkapselung umfassend, wobei die Lochtransportschicht und/oder die Elektronentransportschicht/Emitterschicht ein Material nach den Ansprüchen 1 bis 4 umfasst.  
20

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. Classification No.

PCT/DE 01/03346

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 H01L51/20 H01L51/30 C07D305/06 C07D409/14 C07D409/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 H01L C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 38 27 221 A (BAYER AG) 15 February 1990 (1990-02-15) the whole document ---	1,2,5
X	EP 0 848 294 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD ; JAPAN FINE COATINGS CO LTD (JP); DS) 17 June 1998 (1998-06-17) the whole document ---	1,2,5
X	EP 0 728 790 A (HERAEUS KULZER GMBH) 28 August 1996 (1996-08-28) the whole document ---	1,2,5
X	FR 1 501 297 A (CIBA GEIGY) 10 November 1967 (1967-11-10) page X ----- -/--	1,2,5

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&amp;\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 January 2002

Date of mailing of the international search report

25/02/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Francois, J

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte

ation No

PCT/DE 01/03346

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 199 13 543 A (KANAGAWA UNIVERSITY YOKOHAMA) 30 September 1999 (1999-09-30) the whole document ----	1,2,5
X	GB 2 305 919 A (KANSAI PAINT CO LTD) 23 April 1997 (1997-04-23) the whole document ----	1,2,5
X	US 5 463 084 A (J.V.CRIVELLO,H.SASAKI) 31 October 1995 (1995-10-31) claims; figures 2-4,14-16; table 1 ----	1,2,5,6, 10,11
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 69, 30 July 1999 (1999-07-30) & JP 11 106380 A (UBE), 20 April 1999 (1999-04-20) abstract ----	1,2,5
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 130, no. 14, 1999 Columbus, Ohio, US; abstract no. 183514r, page 753; column 2; XP002188882 abstract & JP 01 117074 A (JSR CO.) 22 January 1999 (1999-01-22) ----	1,2,5,6, 14-17
A	US 5 518 824 A (D.FUNHOFF ET AL.) 21 May 1996 (1996-05-21) cited in the application the whole document ----	1,2,6-17
P,X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 135, no. 5, 2001 Columbus, Ohio, US; abstract no. 68558z, page 1402; column 2; XP002188883 abstract & JP 2001 174986 A (HITACHI CHEMICAL) 29 June 2001 (2001-06-29) ----	1,2,6, 14-17
P,X	WO 01 12745 A (MITSUI CHEMICALS) 22 February 2001 (2001-02-22) the whole document & EP 1 138 739 A (MITSUI CHEM.) 4 October 2001 (2001-10-04) ----	1,2,5-17
	----- -/--	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern

ition No

PCT/DE 01/03346

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 135, no. 24, 2001 Columbus, Ohio, US; abstract no. 345501s, page 831; XP002188884 abstract	1,2,6-17
E	& JP 2001 303014 A (HITACHI CHEM.) 31 October 2001 (2001-10-31) -----	1,2,6-17

PCT/DE01/03346

FURTHER INFORMATION

PCT/ISA/210

Continuation of box I.2

Claims Nos. 1, 2 (all partially)

The search yielded already in the initial phase a very large number of novelty-destroying documents. These documents are so numerous that it is impossible to establish for what subject matter protection could be justifiably sought for the totality of the claims. (Art. 6 PCT). For this reason a meaningful search covering the entire scope of protection sought is impossible. The search was therefore restricted to: compounds comprising Het (according to claims 1 and 2) = a saturated heterocycle, and having semiconductor properties.

The applicant's attention is drawn to the fact that claims, or parts of claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established need not be the subject of an international preliminary examination (Rule 66.1(e) PCT). EPO policy, when acting as an International Preliminary Examining Authority, is normally not to carry out a preliminary examination on matter which has not been searched. This is the case, irrespective of whether or not the claims are amended following receipt of the search report (Article 19 PCT) or during any Chapter II procedure whereby the applicant provides new claims.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern

ation No

PCT/DE 01/03346

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 3827221	A	15-02-1990	DE 3827221 A1	15-02-1990
			EP 0363585 A1	18-04-1990
			JP 2101066 A	12-04-1990
EP 0848294	A	17-06-1998	JP 10168165 A	23-06-1998
			US 5981616 A	09-11-1999
			DE 69706816 D1	25-10-2001
			EP 0848294 A1	17-06-1998
EP 0728790	A	28-08-1996	DE 19506222 A1	29-08-1996
			DE 59605086 D1	08-06-2000
			EP 0728790 A1	28-08-1996
			JP 2880446 B2	12-04-1999
			JP 8245783 A	24-09-1996
			US 5750590 A	12-05-1998
FR 1501297	A	10-11-1967	GB 1129028 A	02-10-1968
			US 3449340 A	10-06-1969
DE 19913543	A	30-09-1999	JP 11279277 A	12-10-1999
			DE 19913543 A1	30-09-1999
			US 6124402 A	26-09-2000
GB 2305919	A	23-04-1997	JP 3162634 B2	08-05-2001
			JP 9309950 A	02-12-1997
			US 5721020 A	24-02-1998
US 5463084	A	31-10-1995	JP 3074086 B2	07-08-2000
			JP 6016804 A	25-01-1994
			JP 11322735 A	24-11-1999
			JP 2000001482 A	07-01-2000
JP 11106380	A	20-04-1999	NONE	
JP 1117074	A	09-05-1989	NONE	
US 5518824	A	21-05-1996	DE 4325885 A1	09-02-1995
			CN 1103230 A	31-05-1995
			DE 59407212 D1	10-12-1998
			EP 0637899 A1	08-02-1995
			ES 2122108 T3	16-12-1998
			JP 7114987 A	02-05-1995
JP 2001174986	A	29-06-2001	NONE	
WO 0112745	A	22-02-2001	CN 1320146 T	31-10-2001
			EP 1138739 A1	04-10-2001
			WO 0112745 A1	22-02-2001
			JP 2001139933 A	22-05-2001
JP 2001303014	A	31-10-2001	NONE	

Int... tenzeichen  
PCT/DE 01/03346

### A. KLASSE FÜR DEN ANMELDUNGSGEGENSTAND

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES					
IPK 7	H01L51/20	H01L51/30	C07D305/06	C07D409/14	C07D409/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 H01L C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

### C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 38 27 221 A (BAYER AG) 15. Februar 1990 (1990-02-15) das ganze Dokument ---	1,2,5
X	EP 0 848 294 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD ; JAPAN FINE COATINGS CO LTD (JP); DS) 17. Juni 1998 (1998-06-17) das ganze Dokument ---	1,2,5
X	EP 0 728 790 A (HERAEUS KULZER GMBH) 28. August 1996 (1996-08-28) das ganze Dokument ---	1,2,5
X	FR 1 501 297 A (CIBA GEIGY) 10. November 1967 (1967-11-10) Seite X ---	1,2,5
	---	
	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

**X** Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

**'A'** Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

**"X"** Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*g\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

**Datum des Abschlusses der internationalen Recherche**

31. Januar 2002

**Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts**

25/02/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Francois, J



## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 199 13 543 A (KANAGAWA UNIVERSITY YOKOHAMA) 30. September 1999 (1999-09-30) das ganze Dokument ---	1,2,5
X	GB 2 305 919 A (KANSAI PAINT CO LTD) 23. April 1997 (1997-04-23) das ganze Dokument ---	1,2,5
X	US 5 463 084 A (J.V.CRIVELLO,H.SASAKI) 31. Oktober 1995 (1995-10-31) Ansprüche; Abbildungen 2-4,14-16; Tabelle 1 ---	1,2,5,6, 10,11
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 69, 30. Juli 1999 (1999-07-30) & JP 11 106380 A (UBE), 20. April 1999 (1999-04-20) Zusammenfassung ---	1,2,5
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 130, no. 14, 1999 Columbus, Ohio, US; abstract no. 183514r, Seite 753; Spalte 2; XP002188882 Zusammenfassung & JP 01 117074 A (JSR CO.) 22. Januar 1999 (1999-01-22) ---	1,2,5,6, 14-17
A	US 5 518 824 A (D.FUNHOFF ET AL.) 21. Mai 1996 (1996-05-21) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	1,2,6-17
P,X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 135, no. 5, 2001 Columbus, Ohio, US; abstract no. 68558z, Seite 1402; Spalte 2; XP002188883 Zusammenfassung & JP 2001 174986 A (HITACHI CHEMICAL) 29. Juni 2001 (2001-06-29) ---	1,2,6, 14-17
P,X	WO 01 12745 A (MITSUI CHEMICALS) 22. Februar 2001 (2001-02-22) das ganze Dokument & EP 1 138 739 A (MITSUI CHEM.) 4. Oktober 2001 (2001-10-04) ---	1,2,5-17
	---	

-/-

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter ☐ Einzelnen  
PCT/DE 01/03346

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 135, no. 24, 2001 Columbus, Ohio, US; abstract no. 345501s, Seite 831; XP002188884	1,2,6-17
E	Zusammenfassung & JP 2001 303014 A (HITACHI CHEM.) 31. Oktober 2001 (2001-10-31) -----	1,2,6-17

## WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Fortsetzung von Feld I.2

Ansprüche Nr.: 1,2(alte teilweise)

Die Recherche ergab in ihrer Anfangsphase eine sehr große Zahl neuheitsschädlicher Dokumente. Diese Zahl ist so groß, daß sich unmöglich feststellen lässt, für was in der Gesamtheit der Patentansprüche eventuell nach zu Recht Schutz begehrt werden könnte (Art. 6 PCT). Aus diesen Gründen erscheint eine sinnvolle Recherche über den gesamten Bereich der Patentansprüche unmöglich. Die Recherche wurde daher beschränkt auf: Verbindungen mit Het (nach Ansprüche 1 und 2)= gesättigt Heterozyclus und mit halbleiterEigenschaften.

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, daß Patentansprüche, oder Teile von Patentansprüchen, auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, daß die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, daß der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäß Kapitel II PCT neue Patentansprüche vorlegt.

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Zeichen  
PCT/DE 01/03346

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 3827221	A	15-02-1990	DE 3827221 A1 EP 0363585 A1 JP 2101066 A	15-02-1990 18-04-1990 12-04-1990
EP 0848294	A	17-06-1998	JP 10168165 A US 5981616 A DE 69706816 D1 EP 0848294 A1	23-06-1998 09-11-1999 25-10-2001 17-06-1998
EP 0728790	A	28-08-1996	DE 19506222 A1 DE 59605086 D1 EP 0728790 A1 JP 2880446 B2 JP 8245783 A US 5750590 A	29-08-1996 08-06-2000 28-08-1996 12-04-1999 24-09-1996 12-05-1998
FR 1501297	A	10-11-1967	GB 1129028 A US 3449340 A	02-10-1968 10-06-1969
DE 19913543	A	30-09-1999	JP 11279277 A DE 19913543 A1 US 6124402 A	12-10-1999 30-09-1999 26-09-2000
GB 2305919	A	23-04-1997	JP 3162634 B2 JP 9309950 A US 5721020 A	08-05-2001 02-12-1997 24-02-1998
US 5463084	A	31-10-1995	JP 3074086 B2 JP 6016804 A JP 11322735 A JP 2000001482 A	07-08-2000 25-01-1994 24-11-1999 07-01-2000
JP 11106380	A	20-04-1999	KEINE	
JP 1117074	A	09-05-1989	KEINE	
US 5518824	A	21-05-1996	DE 4325885 A1 CN 1103230 A DE 59407212 D1 EP 0637899 A1 ES 2122108 T3 JP 7114987 A	09-02-1995 31-05-1995 10-12-1998 08-02-1995 16-12-1998 02-05-1995
JP 2001174986	A	29-06-2001	KEINE	
WO 0112745	A	22-02-2001	CN 1320146 T EP 1138739 A1 WO 0112745 A1 JP 2001139933 A	31-10-2001 04-10-2001 22-02-2001 22-05-2001
JP 2001303014	A	31-10-2001	KEINE	